

УДК 538.945

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-79-84

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР ИНДИЙ-ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИД-ИНДИЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© К.Ю. Арутюнов, Х.Т. Смазнова, В.В. Завьялов, А.Р. Юсупов, А.Ф. Галиев, А.Н. Лачинов

Полидифениленфталид (ПДФ) – органический полимер, который в основном состоянии является диэлектриком, но в метастабильном состоянии, стимулированным внешним возмущением, обнаруживает электрическую проводимость. В настоящей работе в широком диапазоне температур экспериментально исследованы транспортные свойства тонкопленочных «сэндвичей» индий – ПДФ – индий. При температурах ниже ~3,4 К наблюдаются особенности, которые можно объяснить эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенной между двумя массивными сверхпроводниками (индий).

Ключевые слова: электропроводящий полимер, полидифениленфталид, наведенная сверхпроводимость.

Введение. Обычно органические полимеры проявляют диэлектрические свойства. Несколько десятилетий тому назад был обнаружен класс так называемых сопряженных полимеров, характеризующийся наличием в молекулах делокализованных зарядовых состояний, приводящих к конечной электрической проводимости в основном состоянии. Однако относительно недавно и в несопряженных органических соединениях, была зарегистрирована электрическая проводимость, индуцируемая внешним возмущением: например, механическим давлением и/или электрическим полем. В цикле экспериментов [1, 2] исследовался полидифениленфталид (ПДФ, PDP в английской номенклатуре), являющийся представительным электроактивным полимером. Удивительным свойством ПДФ является то, что его молекула может существовать в нескольких пространственных конфигурациях. При нормальных условиях ПДФ является диэлектриком с шириной энерге-

тической щели ~ 4,3 эВ. Однако в другом (метастабильном) состоянии, индуцированным внешним воздействием, система характеризуется ненулевой плотностью электронных состояний внутри запрещенной зоны. Глубина таких состояний увеличивается, если система принимает дополнительный электрон, что косвенно обеспечивает электропроводность вдоль цепи полимера [3]. В частности, было обнаружено, что локальное электрическое поле между металлом и ПДФ стимулирует в последнем конечную электрическую проводимость [4].

В недавних работах [5–7] в тонкопленочных сэндвичах свинец – ПДФ – свинец при толщинах слоя полимера от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров в широком температурном диапазоне наблюдалась типичная для металлов зависимость: падение электрического сопротивления R с уменьшением температуры T . Но самым неожиданным результатом оказалось, что в области температур

АРУТЮНОВ Константин Юрьевич – д.ф.-м.н., Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, e-mail: karutyunov@hse.ru

СМАЗНОВА Христина Тимофеевна, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», e-mail: ktsmaznova@edu.hse.ru

ЗАВЬЯЛОВ Виталий Вадимович – к.ф.-м.н., Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, e-mail: zav@kapitza.ras.ru

ЮСУПОВ Азат Равилевич – к.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Azat.yusupov@bk.ru

ГАЛИЕВ Азат Фаатович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: azat-red@yandex.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН

ниже ~ 8 К $R(T)$ и $V(I)$ характеристики четко проявляли особенности, типичные для сверхпроводников. Наблюдения были интерпретированы как наведение сверхпроводящих корреляций в тонкой электропроводящей пленке полимера за счет эффекта близости с массивным сверхпроводником (свинец). В тех структурах свинцовые электроды изготавливались методом термического напыления: т.е. верхний слой свинца формировался из раскаленных частиц металла, осаждаемых на полимер. Хотя ПДФ и обладает высокой химической и термической стабильностью, нельзя полностью исключить возможность «прожигания» тонкой пленки полимера, приводящего к формированию металлических закороток. Анализ срезов образцов методом просвечивающей электронной микроскопии [5–7] не дал однозначных результатов, которые позволили бы исключить такой тривиальный сценарий.

Целью настоящей работы является проведение исследований электронного транспорта в широком температурном диапазоне в структурах сверхпроводник – ПДФ – сверхпроводник, где в качестве сверхпроводящего материала выбран индий: исключительно мягкий металл (при комнатных температурах). Соответственно, в такой системе с большой вероятностью можно исключить возникновение механического повреждения пленки полимера в процессе изготовления.

Методика. Аналогично [5–7], в нашем исследовании была выбрана геометрия типа «сэндвич» (рис. 1, *a*). Субмикронные пленки ПДФ получали центрифугированием полимера из раствора в циклогексаноне на твердой подложке из химического стекла, на поверхности которого предварительно был сформирован нижний индиевый электрод. Подложки предварительно очищали в этаноле и дистиллированной воде в ультразвуковой ванне. Для изготовления пленок различной толщины использовали растворы полимеров в циклогексаноне с концентрацией 0.1–15 мас.%. В зависимости от концентрации растворов можно воспроизводимо получать пленки различной толщины от нескольких нм до нескольких мкм. Раствор полимера заданной концентрации наносили на диэлектрическую подложку, закрепленную на держателе центрифуги. Скорость вращения обычно составляла 2000 об/мин.

В качестве сверхпроводящего материала был выбран индий, являющийся типичным

представителем сверхпроводников 1-го рода с критической температурой $T_c(\text{In}) \approx 3.4$ К. При комнатных температурах индий – исключительно мягкий металл. Как нижние, так и верхние электроды гетероструктур In–PDP–In изготавливались холодной прокаткой индия. Полученные структуры представляли из себя скрещенные тонкопленочные индиевые «дорожки», между которыми находилась пленка ПДФ (рис. 1, *b*). Все процессы проводились в перчаточном боксе в атмосфере чистого азота.

Измерения температурных зависимостей сопротивления $R(T, I_{ac}=\text{const})$ проводились в 4-контактной конфигурации на переменном токе с использованием фазочувствительного детектирования. Величина измерительного тока I_{ac} выбиралась таким образом, что ее увеличение в ~ 10 раз не приводило к сколько-нибудь заметному смещению точки сверхпроводящего фазового перехода. Измерительная схема в обязательном порядке включала в себя развязку криогенной части цепи от цифровой электроники через малошумящие аналоговые преусилители тока и напряжения (рис. 1, *в*). Приборный «нуль» соответствовал падению напряжения на образце ниже 10 нВ. Критическая температура T_c определялась как точка, когда эффективное сопротивление $R(T)$ упало в 2 раза по сравнению с нормальным R_N . Регистрация вольт-амперных характеристик (ВАХ) при фиксированной температуре $V(I_{dc}, T=\text{const})$ проводились на постоянном токе I_{dc} .

Измерение и стабилизация температуры производилось с точностью не хуже ± 1 мК при помощи пропорционально-интегро-дифференциального контроллера Lake Shore Model 340. Все эксперименты проводились в криостате с прямой откачкой ^4He . Полупроводниковые термосенсоры калибровались по давлению паров ^4He и по реперным точкам сверхпроводящих переходов в чистых объемных сверхпроводниках (Al, In, Sn, Pb). В результате абсолютная погрешность определения температуры составила ~ 10 мК. Повторные измерения T_c того же образца совпали с точностью до нескольких мК.

Результаты. Все измерения транспортных характеристик проводились по четырехконтактной методике на постоянном или переменном токе. В используемой конфигурации «сэндвич» можно измерить как зависимости $R(T)$ и $V(I)$ поперек слоя полимера, как показано на рис. 1, *a*, так и транспортные характеристики

каждого индиевого электрода в отдельности. Было исследовано четыре структуры In-PDP-In. Все они проявили качественно идентичные результаты. Типичные зависимости сопротивления от температуры $R(T, I_{ac}=\text{const})$ для структуры In-PDP-In в конфигурации «сэндвич» приведены на рис. 2. В широком температурном

диапазоне система проявляет металлический ход сопротивления: уменьшение с понижением температуры (рис. 2, а) и резкое падение до инструментального нуля (рис. 2, б) ниже температуры сверхпроводящего перехода тонкопленочных индиевых электродов $T_c(\text{In}) \approx 3,4$ К.

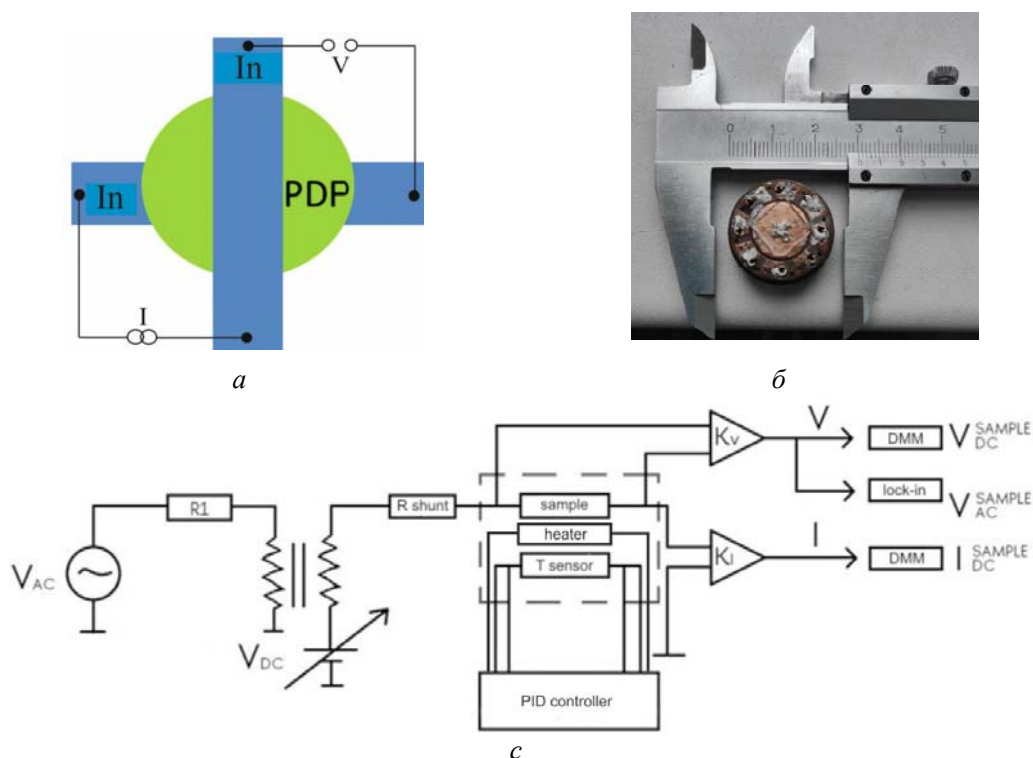


Рис. 1: а – схематическое представление структуры в конфигурации «сэндвич»; б – фотография держателя образца с экспериментальной структурой; в – электрическая принципиальная схема измерительной системы

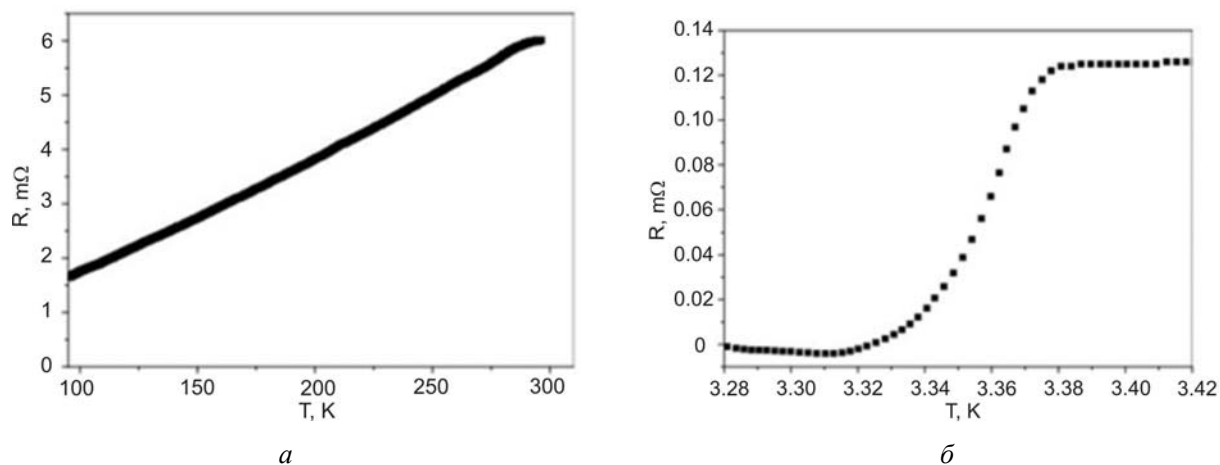


Рис. 2. Зависимости сопротивления от температуры $R(T, I_{ac}=\text{const})$ для тонкопленочной слоистой гетероструктуры In-PDP-In: а – в высокотемпературном диапазоне; б – в области сверхпроводящего перехода. Измерения проводились в 4-контактной конфигурации на переменном токе $I_{ac}=1$ мА на частоте 17 Гц методом фазочувствительного детектирования

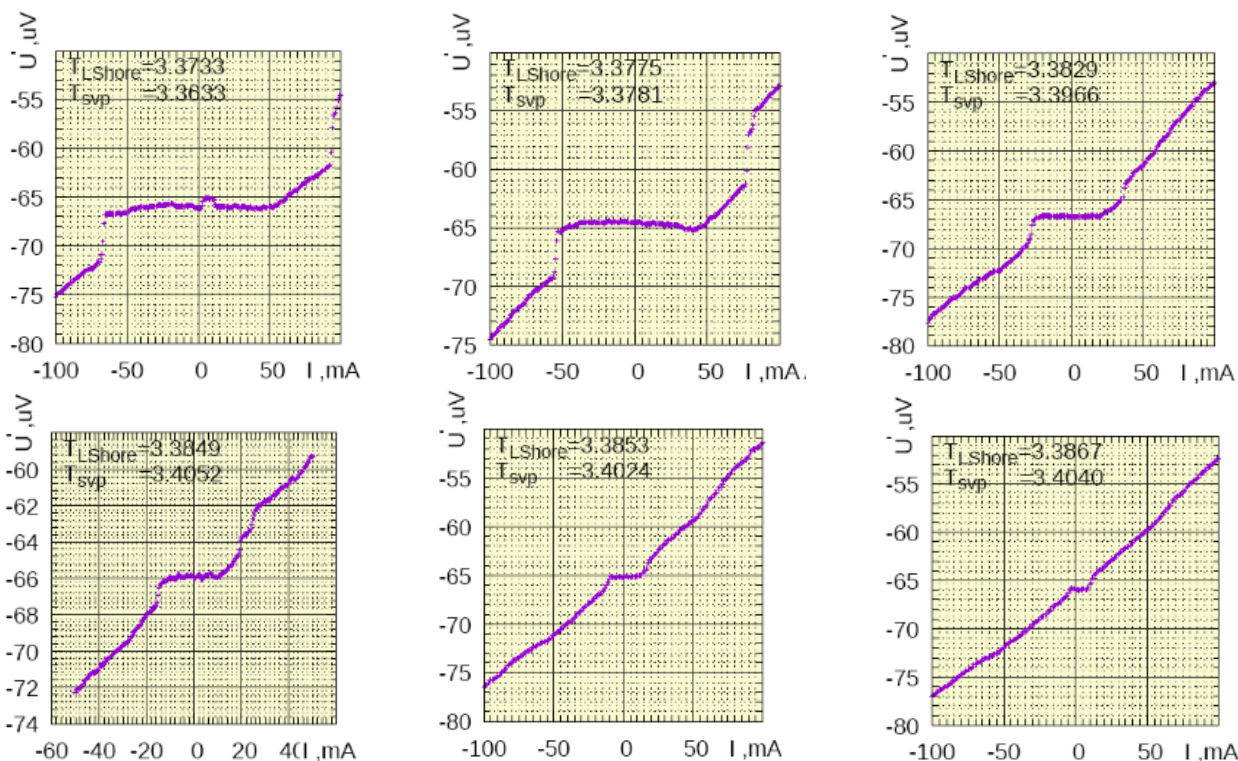


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики $V(I_{dc}, T=\text{const})$ для тонкопленочной слоистой структуры In-PDP-In при фиксированных температурах ниже температуры сверхпроводящего перехода

При фиксированной температуре ниже сверхпроводящего перехода ВАХ демонстрируют типичную зависимость для сверхпроводника: нулевое падение напряжения до некоего критического значения тока $I_c(T)$ (рис. 3).

Следует обратить внимание, что на экспериментальных ВАХ (рис. 3) наблюдается некий гистерезис: критическое значение тока при его увеличении по абсолютной величине I_c^{UP} отличается от аналогичной величины при уменьшении I_c^{DOWN} . Это обычное явление, связанное с локальным перегревом. Однако ни те, ни другие зависимости критического тока от температуры не ложатся на зависимость $\sim(T_c - T)^{3/2}$, следующую из модели Гинзбурга-Ландау для квазиодномерного сверхпроводящего канала. Из анализа зависимостей на рис. 4 можно сделать два вывода. Первый: канал(ы) протекания сверхтока через ПДФ не являются квазиодномерными [8–10]. Второй: сама форма зависимостей $I_c(T)$ (рис. 4, a) отличается от типичной для классических сверхпроводников.

$R(T)$ и $V(I)$ зависимости позволяют сделать предположение, что в слоистой гетероструктуре In-PDP-In присутствуют сверхпроводящие корреляции. Аналогичные результаты были уже получены ранее в системах Pb-PDP-Pb [5–7] и интерпретировались как проявление эффекта близости (proximity effect) за счет

контакта со сверхпроводником (свинец). Качественно это наблюдение повторяется и в аналогичной системе на базе индия, что позволяет сделать осторожное предположение об универсальности явления. Как обсуждалось выше, в случае со свинцом открытым был вопрос о возможности формирования металлических закороток («проколов»), которые могли образоваться за счет проплавления полимера при термическом напылении свинца. В исследованных в настоящей работе сэндвичах на базе индия термическое повреждение пленки ПДФ исключено, т.к. использовалась методика холодной прокатки индия. Также достаточно низка вероятность механического прокола в силу исключительной мягкости индия. В ближайшем будущем планируется проведение микроскопического анализа среза «сэндвичей» In-PDP-In методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Однако, даже в случае отрицательного результата на предмет наличия закороток, это утверждение может быть справедливо только для узкой области в плоскости среза образца. Строго говоря, единичная металлическая закоротка вне плоскости среза, не попавшая в поле зрения электронного микроскопа, может симулировать $R(T)$ и $V(I)$ зависимости на рис. 2 и 3. Исследование требует дальнейшего продолжения.

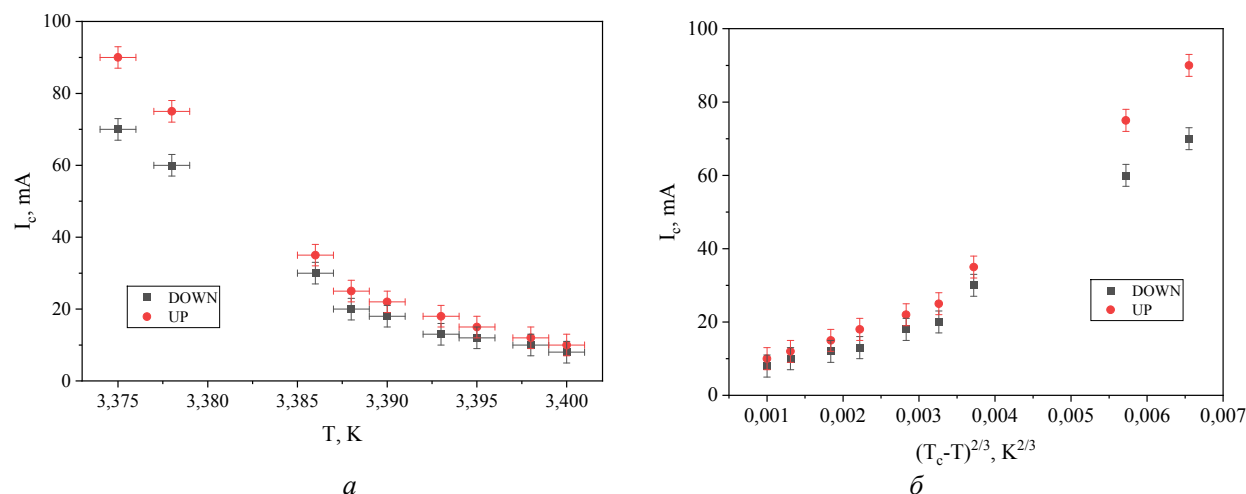


Рис. 4: *a* – зависимость критического тока I_c сэндвича In-PDP-In от температуры T ; *б* – та же самая зависимость, построенная в координатах $(T_c - T)^{3/2}$

Заключение. Экспериментально исследовалась электрическая проводимость в тонкопленочных слоистых структурах In-PDP-In. При температурах ниже ~ 3.4 К во всех образцах на $R(T)$ и $V(I)$ зависимостях наблюдаются особенности, которые можно объяснить эффектом наведенной сверхпроводимости в тонкой пленке проводящего полимера, заключенной между двумя массивными сверхпроводниками (индием).

Работа поддерживалась центром фундаментальных исследований НИУ ВШЭ и программой сотрудничества «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Литература

1. Lachinov A.N., Kornilov V.M., Zagurenko T.G., Zherebov A.Yu. On the high conductivity of nonconjugated polymers // JETP. 2006. V. 102(4). P. 640–645.
2. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // Physics. Uspekhi. 2006. V. 49(12). P. 1238–1249.
3. Lachinov A.N., Tameev A.R., Yusupov A.R., Vannikov A.V. Effect of interface in bilayer polydiphenylenephthalide film on electron transport // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48(3). P. 316–319.
4. Zykov B.G., Vasil'ev Y.V., Fal'ko V.S., Lachinov A.N., Khvostenko V.I., Gileva N.G. Resonant capture of low-energy electrons by molecules of phthalide derivatives // JETP Lett. 1996. V. 64. P. 439–443.

5. Арутюнов К.Ю., Беляев К.А., Артемов В.В., Васильев А.Л., Юсупов А.Р., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н. Транспортные свойства слоистых гетероструктур на базе проводящего полимера // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. С. 151–156.

6. Arutyunov K.Yu., Artemov V.V., Vasiliev A.L., Yusupov A.R., Karamov D.D., Lachinov A.N. Induced electric conductivity in organic polymers // Beilstein J. Nanotechnol. 2022. V. 13. P. 1551–1557.

7. Арутюнов К. Ю., Гурский А.С., Монахова С.Д., Панарина П.В., Позднякова Е.Ф., Цой Д.Э., Юсупов А.Р., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н. Низкотемпературный электронный транспорт в гибридных тонкопленочных наноструктурах на базе электропроводящего полимера // Известия Уфимского научного центра РАН. 2023. № 1. С. 42–48.

8. Tidecks R. Current Induced Nonequilibrium Phenomena in Quasi-One-Dimensional Superconductors // Springer. New York, 1990.

9. Arutyunov K.Y., Danilova N.P., Nikolaeva A.A. Nonequilibrium galvanomagnetic properties of quasi-one-dimensional superconductors // Physica C: Supercond. 1994. V. 235–240. P. 1967–1968.

10. Arutyunov K.Y., Danilova N.P., Nikolaeva A.A. Galvanomagnetic properties of quasi-one-dimensional superconductors // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 7139–7141.

References

1. Lachinov A.N., Kornilov V.M., Zagurenko T.G., Zherebov A.Yu. On the high conductivity of nonconjugated polymers // JETP, 2006, vol. 102(4), pp. 640–645.

2. Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // Physics. Uspekhi. 2006. vol. 49(12). pp. 1238–1249.

3. Lachinov A.N., Tameev A.R., Yusupov A.R., Vannikov A.V. Effect of interface in bilayer polydiphenylenephthalide film on electron transport // *Russ. J. Electrochem*, 2012, vol. 48(3), pp. 316–319.

4. Zikov B.G., Vasil'ev Y.V., Fal'ko V.S., Lachinov A.N., Khvostenko V.I., Gileva N.G. Resonant capture of low-energy electrons by molecules of phthalide derivatives // *JETP Lett.*, 1996, vol. 64, pp. 439–443.

5. Arutyunov K.Yu., Belyaev K.A., Artemov V.V., Vasil'ev A.L., Yusupov A.R., Karamov D.D., Lachinov A.N. Transportnye svoystva sloistyykh geterostruktur na baze provodyashchego polimera // *Fizika tverdogo tela*, 2023, vol. 65, pp. 151–156.

6. Arutyunov K.Yu., Artemov V.V., Vasiliev A.L., Yusupov A.R., Karamov D.D., Lachinov A.N. Induced electric conductivity in organic polymers // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2022, vol. 13, pp. 1551–1557.

7. Arutyunov K. Yu., Gurskiy A.S., Monakhova S.D., Panarina P.V., Pozdnyakova E.F., Tsoy D.E., Yusupov A.R., Karamov D.D., Lachinov A.N. Nizkotemperaturnyy elektronnyy transport v gibridnykh tonkoplenochnykh nanostrukturakh na baze elektroprovodyashchego polimera // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2023, no. 1, pp. 42–48.

8. Tidecks R. *Current Induced Nonequilibrium Phenomena in Quasi-One-Dimensional Superconductors* // Springer, New York, 1990.

9. Arutyunov K.Y., Danilova N. P., Nikolaeva A.A. Nonequilibrium galvanomagnetic properties of quasi-one-dimensional superconductors // *Physica C: Supercond*, 1994, vol. 235–240, pp. 1967–1968.

10. Arutyunov K.Y., Danilova N.P., Nikolaeva A.A. Galvanomagnetic properties of quasi-one-dimensional superconductors // *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 76, pp. 7139–7141.



ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF INDIUM–POLY(DIPHENYLENE PHTHALIDE)–INDIUM LAYERED STRUCTURES AT LOW TEMPERATURES

© K.Yu. Arutyunov^{1,2}, Kh.T. Smaznova¹, V.V. Zavyalov², A.R. Yusupov³, A.F. Galiev^{3,4}, A.N. Lachinov⁴

¹ Higher School of Economics,
11, Pokrovsky Boulevard, 109028, Moscow, Russian Federation

² Kapitza Institute for Physical Problems, RAS,
2, ulitsa Kosygina, 119334, Moscow, Russian Federation

³ Akmullah Bashkir State Pedagogical University
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

⁴ Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Poly(diphenylene phthalide) (PDP) is an organic polymer that is a dielectric in the ground state, but exhibits electrical conductivity in a metastable state, which can be stimulated by external disturbance. In this work, the transport properties of thin-film indium – PDP – indium “sandwiches” were experimentally studied over a wide temperature range. At temperatures below ~3.4 K, features are observed that can be explained by the effect of induced superconductivity in a thin film of conducting polymer sandwiched between two massive superconductors (indium).

Keywords: electrically conductive polymer, polydiphenylenephthalide, induced superconductivity.